

7. 63-95446, Apr. 26, 1988, SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL HAVING IMPROVED LIGHTFASTNESS OF DYE IMAGE; SHUICHI SUGITA, et al., GO3C 7\*38; GO3C 7\*26

63-95446

L3: 7 of 14

ABSTRACT:

PURPOSE: To improve lightfastness of magenta dye image, without generating auxiliary absorption due to a formed magenta dye by incorporating at least one of a specific magenta coupler and at least one of a specific compd. to the titled material.

63-95446

L3: 7 of 14

CONSTITUTION: The titled material comprises at least one of the magenta coupler shown by formula I and at least one of the compd. shown by formula II. In formula I, Z is a nonmetal atomic group necessary for forming a nitrogen contg. heterocyclic ring, X is hydrogen atom or a group capable of releasing by reacting with an oxidant of a color developing agent, R is hydrogen atom or a substituent. In formula II, R<sub>sub.1</sub> is alkyl, cycloalkyl, alkenyl, aryl or arylsulfonyl group, etc., R<sub>sub.2</sub> is a group capable of substituting to a benzene ring, (n) is an integer of 0.approx.4, A is a nonmetal atomic group necessary for forming a 5.approx.8 membered ring together with nitrogen atom. Thus, the discoloration and decoloration of the magenta dye image against light are prevented at the same time.

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭63-95446

⑫ Int.Cl.<sup>1</sup>G 03 C 7/38  
7/26

識別記号

序内整理番号

⑬ 公開 昭和63年(1988)4月26日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全22頁)

⑭ 発明の名称 色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

⑮ 特願 昭61-241743

⑯ 出願 昭61(1986)10月11日

⑰ 発明者 杉田 修一	東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑰ 発明者 吉本 真盛	東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑰ 発明者 島田 尚子	東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑰ 発明者 金子 豊	東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑰ 発明者 仲川 敏	東京都日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑰ 出願人 コニカ株式会社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
⑰ 代理人 弁理士 市之瀬 宮夫	

## 明細書

## 一般式 [ I ]

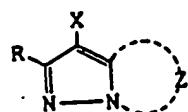
## 1. 発明の名称

色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化銀写真感光材料

## 2. 特許請求の範囲

下記一般式 [ M - I ] で表わされるマゼンタカラーラーの少なくとも1つおよび下記一般式 [ I ] で表わされる化合物の少なくとも1つを含有することを持つとするハロゲン化銀写真感光材料。

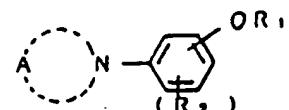
## 一般式 [ M - I ]



[式中、Zは含窒素複素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。]

Xは水素原子または元色現像主導の酸化体との反応により離脱しうる基を表わす。

またRは水素原子または置換基を表わす。]



[式中、R<sub>1</sub>はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R<sub>2</sub>はベンゼン環に置換可能な基を表わす。nは0~4の階数を表わす。nが2以上のとき、R<sub>2</sub>は同一であっても異なってもよく、R<sub>2</sub>同士で環を形成してもよい。R<sub>2</sub>は-OR<sub>1</sub>と環を形成してもよい。]

Aは複素環子とともに5ないし8員環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。]

## 3. 発明の詳細な説明

## 【産業上の利用分野】

本発明は形成される色素画像が熱や光に対して安定で、しかもステインの発生が防止されたハロゲン化銀写真感光材料に関する。

## 【発明の背景】

ハロゲン化銀写真感光材料より得られる色素画像は、長時間光に曝されても、高温、高湿下に保存されても変色しないことが望まれ、また、ハロゲン化銀写真感光材料の未発色部が光や温度で貪食（以下、Y-ステインと称する）しないものが望まれている。

マゼンタ色素画像形成用のカブラーとしては例えばピラソロン、ピラソロベンズイミダゾール、ピラソロトリアゾールまたはインダゾロン系カブラーが知られている。

しかしながら、マゼンタカブラーの場合、未発色部の温度によるY-ステイン、色素画像部の光による褪色がイエロー・カブラー・シアンカブラーに比べて極めて大きくしばしば問題となっている。

マゼンタ色素を形成するために広く使用されているカブラーは、1, 2-ピラソロ-5-オン類である。この1, 2-ピラソロ-5-オン類のマゼンタカブラーから形成される色素は550nm付近の主吸収以外に、430nm付近の副吸収を有していることが大きな問題であり、これを解決するため

アーラー、リサーチディスクロージャーN 0.24,626に記載の1H-ピラソロ[1, 5-c]-1, 2, 3-トリアゾール型カブラー、特開昭59-162548号、リサーチ・ディスクロージャーN 0.24,531に記載の1H-イミダゾ[1, 2-b]-ピラソール型カブラー、特開昭60-43659号、リサーチ・ディスクロージャーN 0.24,230記載の1H-ピラソロ[1, 5-b]ピラソール型カブラー、特開昭60-33552号、リサーチ・ディスクロージャーN 0.24,220記載の1H-ピラソロ[1, 5-d]テトラゾール型カブラー等のマゼンタカブラーが提案されている。これらの内、1H-ピラソロ[5, 1-c]-1, 2, 4-トリアゾール型カブラー、1H-ピラソロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール型カブラー、1H-ピラソロ[1, 5-c]-1, 2, 3-トリアゾール型カブラー、1H-イミダゾ[1, 2-b]ピラソール型カブラー、1H-ピラソロ[1, 5-d]ピラソール型カブラーおよび1H-ピラソロ[1, 5-d]テトラゾール型カブラーから形成される

に種々の研究がなされてきた。

例えば米国特許2,343,703号、英國特許第1,059,994号等に記載されている1, 2-ピラソロ-5-オン類の3位にアニリノ基を有するマゼンタカブラーは上記副吸収が小さく、特にプリント用カラー画像を得るために有用である。

しかし、上記マゼンタカブラーは、画像保存性、特に光に対する色素画像の堅牢性が著しく劣っており、未発色部のY-ステインが大きいという欠点を有している。

上記マゼンタカブラーの430nm付近の副吸収を減少させるための別の手段として、英國特許1,047,612号に記載されているピラソロベンズイミダゾール類、米国特許3,770,447号に記載のインダゾロン類、また同3,725,067号、英國特許1,252,418号、同1,334,515号に記載の1H-ピラソロ[5, 1-c]-1, 2, 4-トリアゾール型カブラー、特開昭59-171956号、リサーチ・ディスクロージャーN 0.24,531に記載の1H-ピラソロ[1, 5-b]-1, 2, 4-トリアゾール型カ

色素は、430nm付近の副吸収が前記の3位にアニリノ基を有する1, 2-ピラソロ-5-オン類から形成される色素に比べて著しく小さく色再現上好ましく、さらに、光、熱、湿度に対する未発色部のY-ステインの発生も極めて小さく好ましい利点を有するものである。

しかしながら、これらのカブラーから形成されるアゾメチソ色素の光に対する堅牢性は著しく低く、その上、前記色素は光により変色し易く、特にプリント用ハロゲン化銀カラー写真感光材料の性能を著しく損なうものである。

また、特開昭59-125732号には、1H-ピラソロ[5, 1-c]-1, 2, 4-トリアゾール型マゼンタカブラーに、フェノール系化合物、または、フェニルエーテル系化合物を併用することにより、1H-ピラソロ[5, 1-c]-1, 2, 4-トリアゾール型マゼンタカブラーから得られるマゼンタ色素画像の光に対する堅牢性を改良する技術が開示されている。しかし上記技術においても、前記マゼンタ色素画像の光に対する褪色を

防止するには未だ十分とはいえず、しかも光に対する変色を防止することはほとんど不可能であることが認められた。

また、特開昭61-72246号には、ピラソロアゾール型マゼンタカプラーに、アミン系化合物を併用することにより、ピラソロアゾール型マゼンタカプラーより得られるマゼンタ色素画廊の光に対する変色を防止すると同時に、光に対する変色を防止する技術が示されている。

上記技術においては、確かにマゼンタ色素画廊の光に対する変色を防止する効果は著しいものがあるが、光に対する変色を防止する効果は未だ不十分であり、より一層の改良が望まれている。

#### [発明の目的]

本発明の第1の目的は、形成されるマゼンタ色素の耐候性がなく、マゼンタ色素画廊の光に対する堅牢性が著しく改良されたハロゲン化銀写真感光材料を提供することにある。

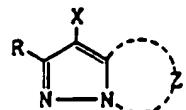
本発明の第2の目的は、光、日光に対して未見色部のY-ステインの発生が防止されたハロゲン

化銀写真感光材料を提供することにある。

#### [発明の構成]

本発明の上記目的は、ハロゲン化銀写真感光材料に下記一般式 [M-I] で表わされるマゼンタカプラーの少なくとも1つおよび下記一般式 [I] で表わされる化合物の少なくとも1つを含有せしめることによって達成される。

#### 一般式 [M-I]



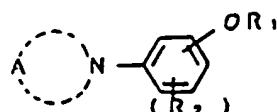
式中、Zは含銀素復素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子または発色現像主葉の酸化体との反応により還元しうる基を表わす。

またRは水素原子または置換基を表わす。

日本特許  
公報

#### 一般式 [I]



式中、R<sub>1</sub>はアルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アリール基、複素環基、アシル基、有機炭化水素基、アルキルスルホニル基又はアリールスルホニル基を表わし、R<sub>2</sub>はベンゼン環に置換可能な基を表わす。nは0~4の整数を表わす。nが2以上のとき、R<sub>2</sub>は同一であっても異なって也可く、R<sub>2</sub>同士で環を形成してもよい。R<sub>2</sub>は-OR<sub>1</sub>と環を形成してもよい。

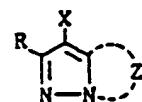
Aは銀素原子とともにらないし日光環を形成するのに必要な非金属原子群を表わす。

日本特許  
公報

#### [発明の具体的構成]

本発明に係る前記一般式 [M-I]

#### 一般式 [M-I]



で表わされるマゼンタカプラーについて、Zは含銀素復素環を形成するに必要な非金属原子群を表わし、該Zにより形成される環は置換基を有してもよい。

Xは水素原子又は発色現像主葉の酸化体との反応により還元しうる基を表わす。

又Rは水素原子又は置換基を表わす。

Rの表わす置換基としては特に制限はないが、代表的には、アルキル、アリール、アニリノ、アシルアミノ、スルホンアミド、アルキルチオ、アリールチオ、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にハロゲン原子及びシクロアルケニル、アルキニル、ヘテロ環、スルホニル、スルフィニル、オスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アルコキシ、

アリールオキシ、ヘテロ環オキシ、シロキシ、アシルオキシ、カルバモイルオキシ、アミノ、アルキルアミノ、イミド、クレイド、スルファモイルアミノ、アルコキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、アリールオキシカルボニル、ヘテロ環チオの各基、ならびにスピロ化合物基、有機炭化水素化合物基等も挙げられる。

Rで表わされるアルキル基としては、炭素数1～32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

Rで表わされるアリール基としては、フェニル基が好ましい。

Rで表わされるアシルアミノ基としては、アルキルカルボニルアミノ基、アリールカルボニルアミノ基等が挙げられる。

Rで表わされるスルホンアミド基としては、アルキルスルホニルアミノ基、アリールスルホニルアミノ基等が挙げられる。

Rで表わされるアルキルチオ基、アリールチオ基におけるアルキル成分、アリール成分は上記R

イル基、アリールスルファモイル基等；

アシルオキシ基としてはアルキルカルボニルオキシ基、アリールカルボニルオキシ基等；

カルバモイルオキシ基としてはアルキルカルバモイルオキシ基、アリールカルバモイルオキシ基等；

クレイド基としてはアルキルクレイド基、アリールクレイド基等；

スルファモイルアミノ基としてはアルキルスルファモイルアミノ基、アリールスルファモイルアミノ基等；

ヘテロ環基としては5～7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ヒドロキシニル基、2-ベンゾチアソリル基等；

ヘテロ環オキシ基としては5～7員のヘテロ環を有するものが好ましく、例えば3, 4, 5, 6-テトラヒドロピラニル-2-オキシ基、1-ブチニルテトラゾール-5-オキシ基等；

ヘテロ環チオ基としては、5～7員のヘテロ環チオ基が好ましく、例えば2-ヒドリルチオ基、

で表わされるアルキル基、アリール基が挙げられる。

Rで表わされるアルケニル基としては、炭素数2～32のもの、シクロアルキル基としては炭素数3～12、特に5～7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

Rで表わされるシクロアルケニル基としては、炭素数3～12、特に5～7のものが好ましい。

Rで表わされるスルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；

スルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；

ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；

アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；

カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等；

スルファモイル基としてはアルキルスルファモ

2-ベンゾチアソリルチオ基、2, 4-ジフェニル基-1, 3, 5-トリアゾール-6-チオ基等；

シロキシ基としてはトリメチルシロキシ基、トリエチルシロキシ基、ジメチルブチルシロキシ基等；

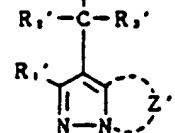
イミド基としてはコハク酸イミド基、3-ヘプタデシルコハク酸イミド基、フタルイミド基、グルタルイミド基等；

スピロ化合物基としてはスピロ[3. 3]ヘプタン-1-イル等；

有機炭化水素化合物基としてはビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-1-イル、トリシクロ[3. 3. 1. 1'']デカン-1-イル、7, 7-ジメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

Xの表わす発色現象主基の酸化体との反応により発色しうる基としては、例えはハロゲン原子（塩素原子、臭素原子、フッ素原子等）及びアルコキシ、アリールオキシ、ヘテロ環オキシ、アルキルオキシ、スルホニルオキシ、アルコキシカルボ

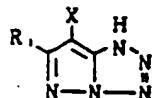
ニルオキシ、アリールオキシカルボニル、アルキルオキシリルオキシ、アルコキシオキシリルオキシ、アルキルチオ、アリールチオ、ヘテロ環チオ、アルキルオキシチオカルボニルチオ、アシルアミノ、スルホンアミド、N原子で結合した含窒素ヘテロ環、アルキルオキシカルボニルアミノ、アリールオキシカルボニルアミノ、カルボキシル、



( $R_1'$ は前記Rと同様であり、 $Z'$ は前記Zと同様であり、 $R_1'$ 及び $R_2'$ は水素原子、アリール基、アルキル基又はヘテロ環基を表わす。)等の各基が挙げられるが、好ましくはハロゲン原子、特に塩素原子である。

又Z又は $Z'$ により形成される含窒素複素環としては、ピラゾール環、イミダゾール環、トリアゾール環又はテトラゾール環等が挙げられ、前記環が有してもよい置換基としては前記Rについて

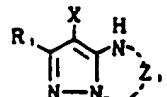
## 一般式 [M-VI]



前記一般式 [M-II] ~ [M-V] において $R_1$ 、 $-R_2$ 及び $X$ は前記R及びXと同様である。

又、一般式 [M-I] の中でも好ましいのは、下記一般式 [M-VII] で表わされるものである。

## 一般式 [M-VII]



式中 $R_1$ 、 $X$ 及び $Z'$ は一般式 [M-I] における $R$ 、 $X$ 及び $Z$ と同様である。

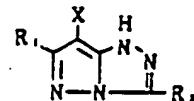
前記一般式 [M-II] ~ [M-V] で表わされるマゼンタカブラーの中で特に好ましいものは一般式 [M-II] で表わされるマゼンタカブラーである。

前記複素環上の置換基 $R$ 及び $R_1$ として最も好ましいのは、下記一般式 [M-VIII] により表わされるものである。

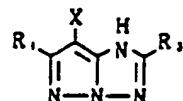
述べたものが挙げられる。

一般式 [M-I] で表わされるものは更に具体的には例えば下記一般式 [M-II] ~ [M-VIII] により表わされる。

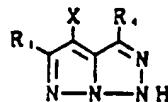
## 一般式 [M-II]



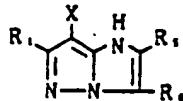
## 一般式 [M-III]



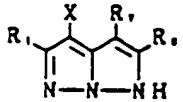
## 一般式 [M-IV]



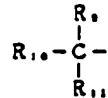
## 一般式 [M-V]



## 一般式 [M-VI]



## 一般式 [M-VII]



式中 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ はそれぞれ前記Rと同様である。

又、前記 $R_1$ 、 $R_2$ 及び $R_3$ の中の2つ例えば $R_1$ と $R_2$ は結合して飽和又は不飽和の環(例えばシクロアルカン、シクロアルケン、ヘテロ環)を形成してもよく、更に該環に $R_3$ が結合して有機炭化水素化合物残基を構成してもよい。

一般式 [M-VIII] の中でも好ましいのは、

(i)  $R_1$  ~  $R_3$ の中の少なくとも2つがアルキル基の場合、(ii)  $R_1$  ~  $R_3$ の中の1つ例えば $R_3$ が水素原子であって、他の2つ $R_1$ と $R_2$ が結合して根元炭素原子と共にシクロアルキルを形成する場合、である。

更に(i)の中でも好ましいのは、 $R_1$  ~  $R_3$ の中の2つがアルキル基であって、他の1つが水素原子又はアルキル基の場合である。

又、一般式 [M-I] におけるZにより形成さ

れる環及び一般式 [M-X] における Z<sub>1</sub> により形成される環が有してもよい置換基、並びに一般式 [M-II] ~ [M-V] における R<sub>1</sub> ~ R<sub>4</sub> としては下記一般式 [M-X] で表わされるものが好ましい。

## 一般式 [M-X]



式中 R' はアルキレン基を、R' はアルキル基、シクロアルキル基又はアリール基を表わす。

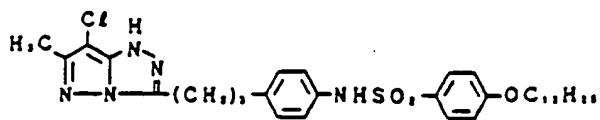
R' で示されるアルキレン基は好ましくは直鎖部分の炭素数が 2 以上、より好ましくは 3 ないし 6 であり、直鎖、分岐を問わない。

R' で示されるシクロアルキル基としては 5 ~ 6 員のものが好ましい。

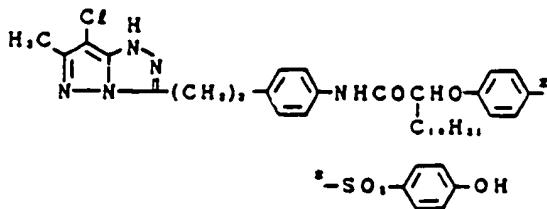
以下に本発明に係る化合物の代表的具体例を示す。

以下余白

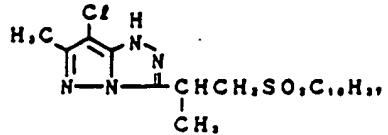
1



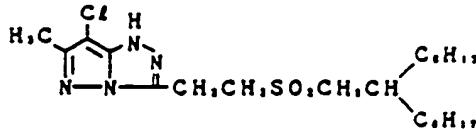
2



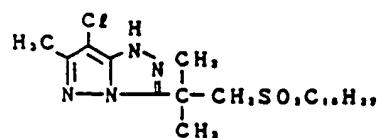
3



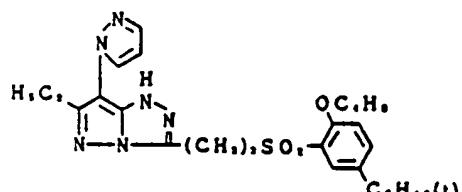
4



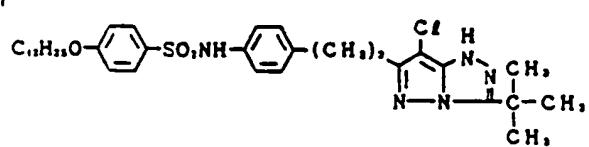
5



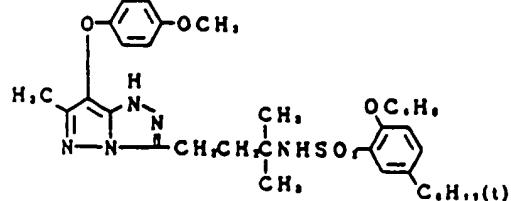
6



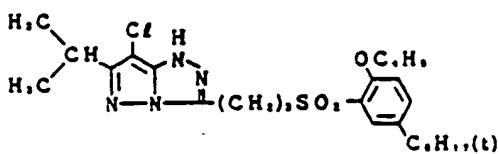
7



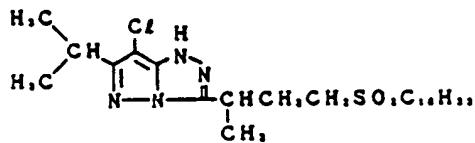
8



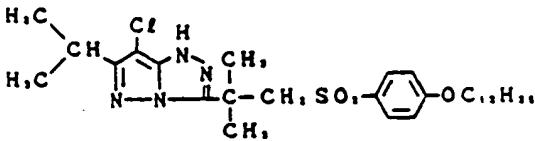
9



10



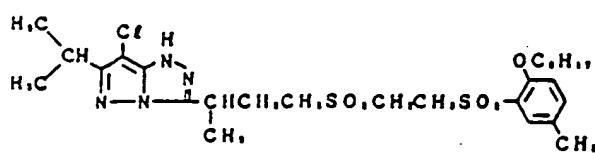
11



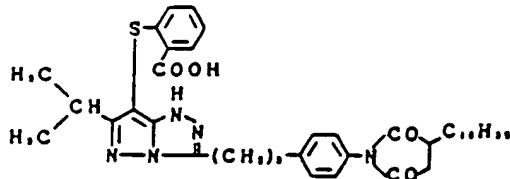
12



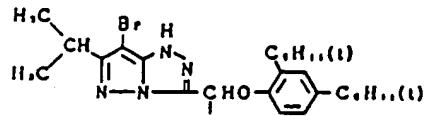
13



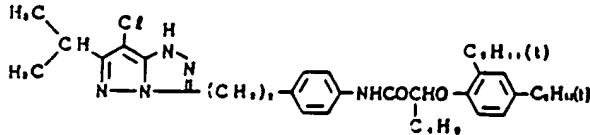
14



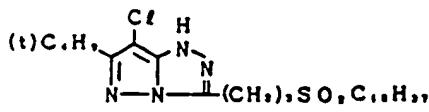
15



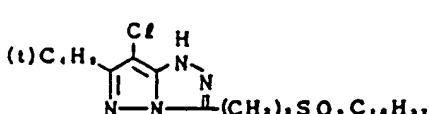
16



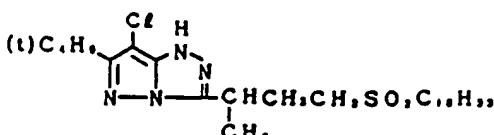
21



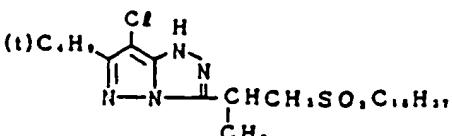
22



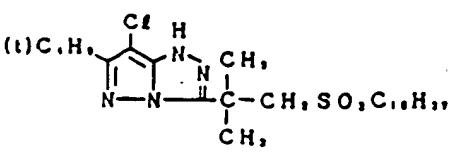
23



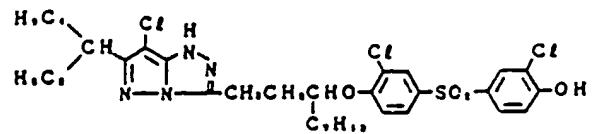
24



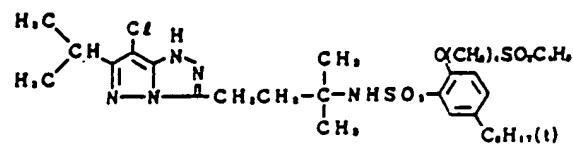
25



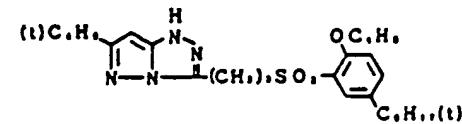
17



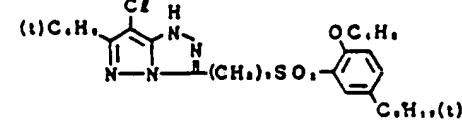
18



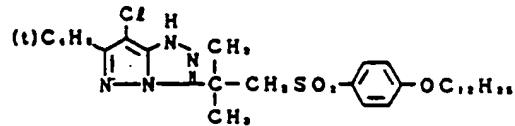
19



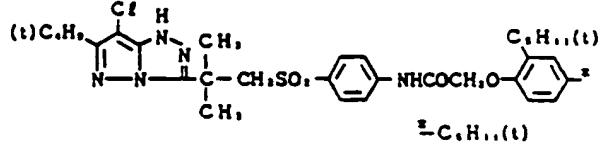
20



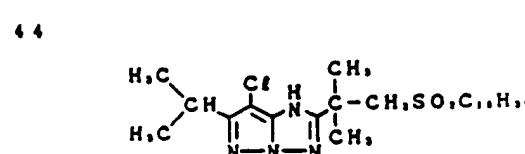
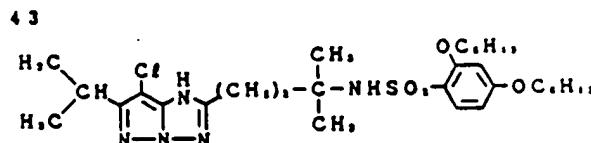
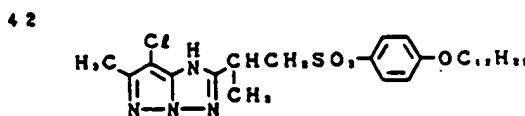
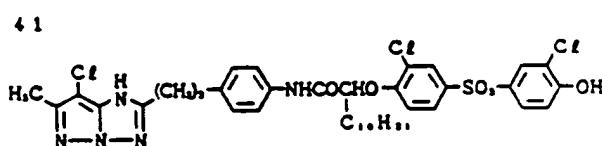
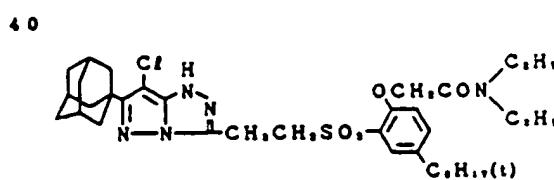
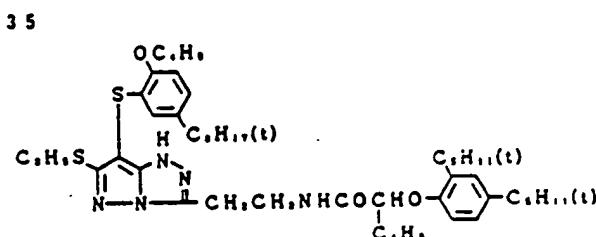
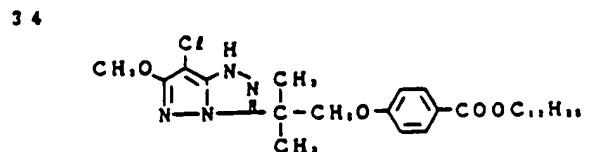
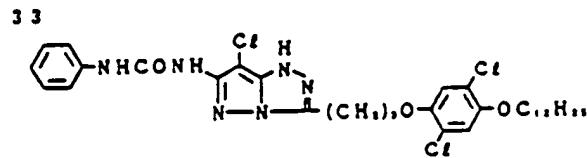
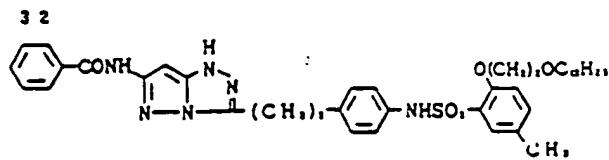
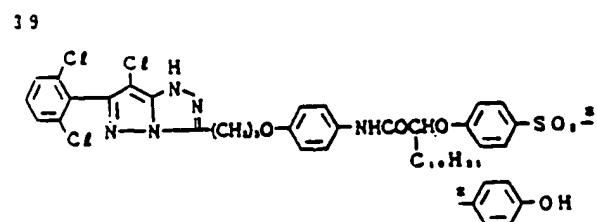
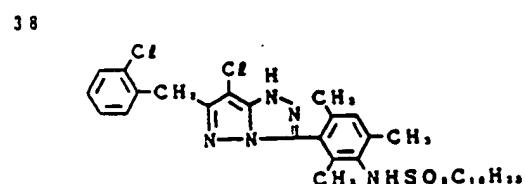
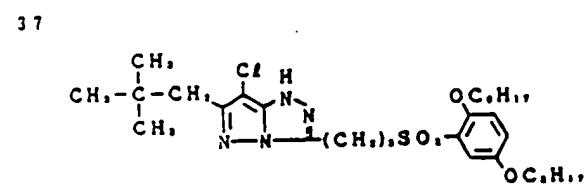
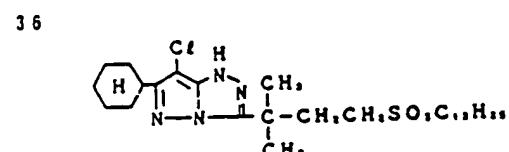
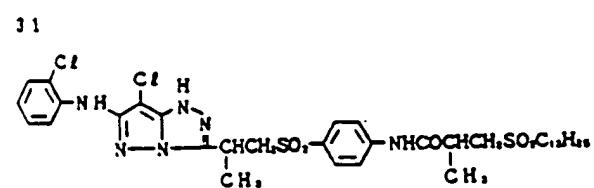
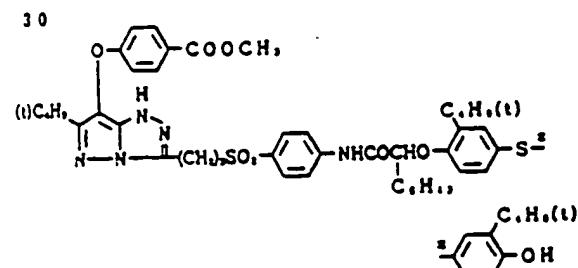
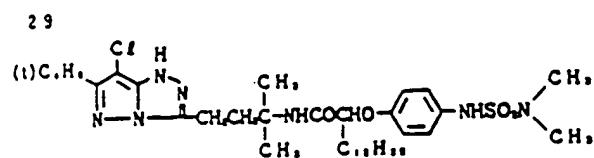
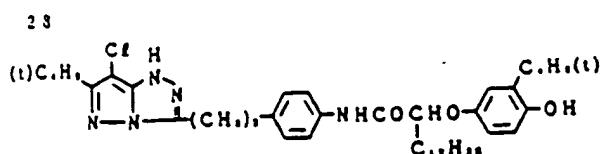
26



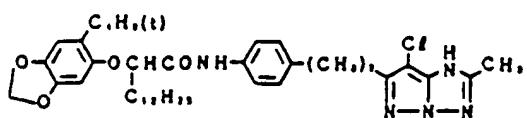
27



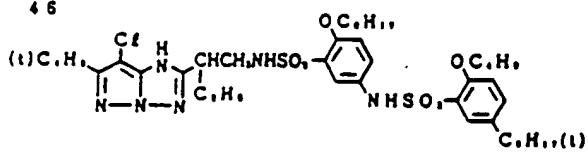
以下余白



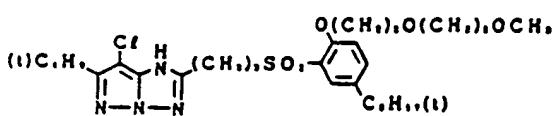
45



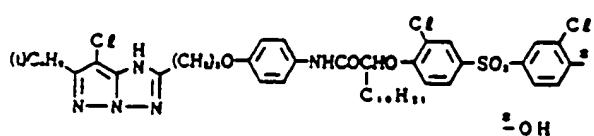
46



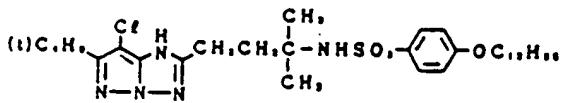
47



48



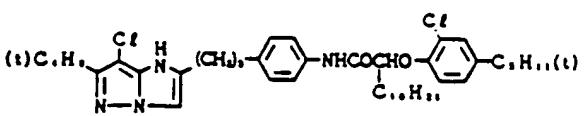
49



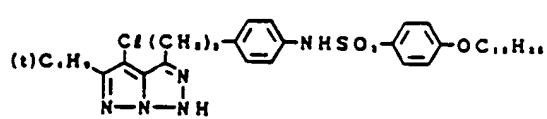
50



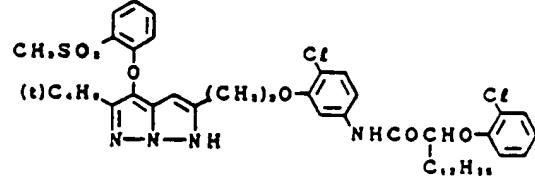
51



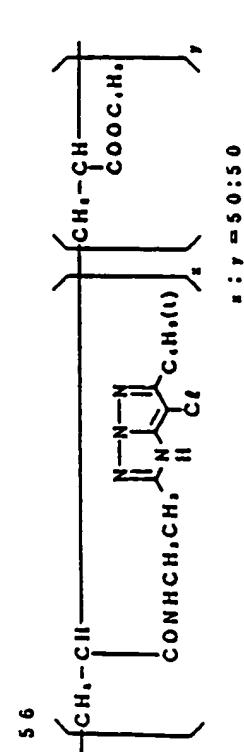
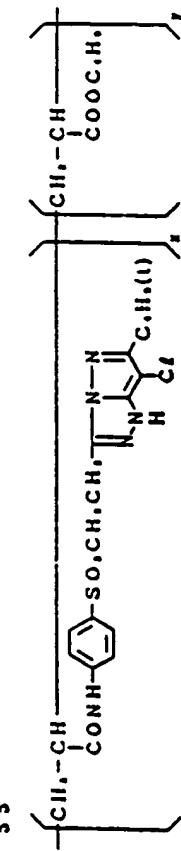
52



53



54



以上の本発明に係るマゼンタカブラーの代表的具体例の他に、本発明に係るマゼンタカブラーの具体例としては特開昭61-9791号明細書の第66頁～122頁に記載されている化合物の中でNo.1～4, 6, 8～17, 19～24, 26～43, 45～59, 61～104, 106～121, 123～162, 164～223で示されるマゼンタカブラーを挙げることができる。

以下添白

前記一般式 [M-1] で表わされるマゼンタカブラー（以下、本発明のマゼンタカブラーという）はジャーナル・オブ・ザ・ケミカル・ソサイアティ（Journal of the Chemical Society）、パーキン（Perkin）I (1977), 2047~2052、米国特許 3,725,067号、特開昭59-99437号、昭58-42045号、同 59-162548号、同 59-171956号、同 60-33552号、同 60-43659号、同 60-172982号及び同 60-190779号等を参考にして当業者ならば容易に合成することができる。

本発明のマゼンタカブラーは通常ハロゲン化銀 1モル当たり  $1 \times 10^{-3}$  モル～1モル、好ましくは  $1 \times 10^{-2}$  モル～ $8 \times 10^{-2}$  モルの範囲で用いることができる。

また本発明のマゼンタカブラーは他の種類のマゼンタカブラーと併用することもできる。

本発明者等は、検査検討の結果、本発明の一般式 [M-I] で表わされるマゼンタカブラーと共に、本発明の一般式 [I] で表わされる化合物の少なくとも一つを併用した場合、本発明のマゼン

タル基、シクロヘキシル基等）が好ましい。

R<sub>1</sub> で表わされるアルケニル基は炭素数 3～24 のアルケニル基（例えばアリル基、2,4-ペンテングエニル基等）が好ましい。

R<sub>1</sub> で表わされるアリール基としては例えばフェニル基、ナフチル基等が挙げられる。

R<sub>1</sub> で表わされる複素環基としては例えばピリジル基、イミダゾリル基、チアゾリル基等が挙げられる。

R<sub>1</sub> で表わされるアシル基としては例えばアセチル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

R<sub>1</sub> で表わされる有機炭化水素基としては例えばビシクロ[2.2.1]ヘプチル基等が挙げられる。

R<sub>1</sub> で表わされるアルキルスルホニル基としては例えばドテシルスルホニル基、ヘキサテシルスルホニル基等が挙げられ、アリールスルホニル基としては例えばフェニルスルホニル基等が挙げられる。

R<sub>1</sub> で表わされるこれらの各基はさらに置換基

タカブラーから得られるマゼンタ色素画像の光に対する安定性が飛躍的に向上する事を見い出したのである。

以後、特に断わりのない限り本発明に係る前記一般式 [I] で示される化合物は、本発明に係るマゼンタ色素画像安定化剤と称する。

本発明に係るマゼンタカブラーと併せて用いられる本発明に係るマゼンタ色素画像安定化剤はマゼンタ色素画像の光による退色防止効果を有している。

一般式 [I] で表わされる化合物について説明する。

一般式 [I] において、R<sub>1</sub> で表わされるアルキル基は炭素数 1～24 の直鎖または分岐鎖のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、イソプロピル基、1-アチル基、2-エチルヘキシル基、ドデシル基、1-オクチル基、ベンズル基等）が好ましい。

R<sub>2</sub> で表わされるシクロアルキル基は炭素数 5～24 のシクロアルキル基（例えばシクロペンチ

ル基、シクロヘキシル基等）が好ましい。R<sub>1</sub> で表わされるアルケニル基は炭素数 3～24 のアルケニル基（例えばアリル基、2,4-ペンテングエニル基等）が好ましい。R<sub>1</sub> で表わされるアリール基としてはヒドロキシ基、アルコキシ基、アリール基、アシルアミノ基、スルホンアミド基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、カルバモイル基、スルファモイル基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、ハロゲン原子、カルボキシル基、アミノ基、アリールアミノ基、アルキルアミノ基、アルコキシカルボニル基、アシル基、アシルオキシ基等が挙げられ、アルキル基以外の R<sub>1</sub> で表わされる基の置換基としては上記の置換基及びアルキル基が挙げられる。

R<sub>2</sub> として好ましいものはアルキル基である。

一般式 [I] において、R<sub>2</sub> で表わされるベンゼン環に置換可能な基は、代表的なものとしてハロゲン原子、アルキル基、アリール基、アルゴキシ基、アリールオキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アシル基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基（例えばアルキルカルバモイル基、アリールカルバモイル基等）、ウレイド基（例えばアルキルウレイド基、アリールウレイド基等）、

スルファモイル基（例えばアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等）、アミノ基（置換アミノ基を含む）、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基、ニトロ基、シアノ基、カルボキシル基等が挙げられるが、これらのうち  $R_2$  として好ましいものはハロゲン原子、アルキル基、アルキルチオ基である。 $R_2$  で表わされる基はさらに置換基を有していてもよい。

$\beta$  は0~4の整数を表わすが、好ましくは0~2である。 $\beta$  が2以上のとき、 $R_2$  は同一であっても異なってもよく、 $R_2$  同じで環を形成してもよい。また $R_2$  は $-OR_1$  と結合して環を形成してもよい。

Aにより形成される5ないし8員環としては、例えばピロリゾン、ピペリゾン、ピペラゾン、モルホリン、ピリゾン等が挙げられる。これらの環は置換基を有するものも含み、置換基の例としては、前記した $R_1$  で表わされる基の置換基の例と同様なものを挙げることができる。

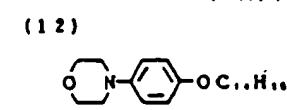
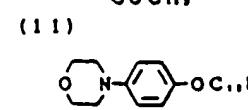
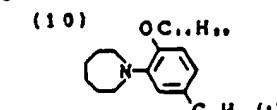
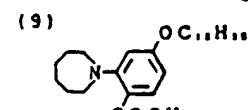
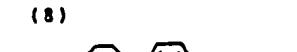
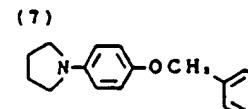
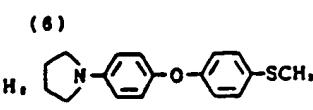
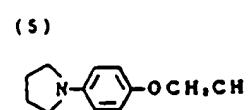
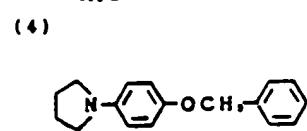
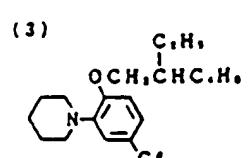
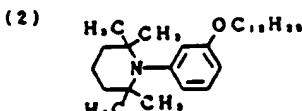
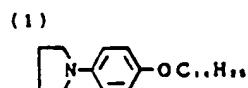
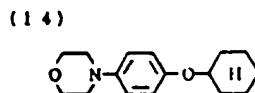
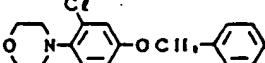
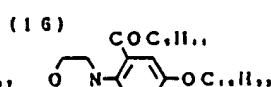
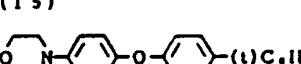
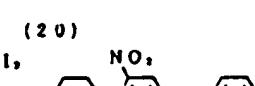
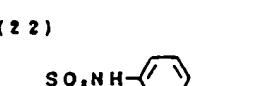
$-OR_1$  はA-N-に対して任意の位置にある

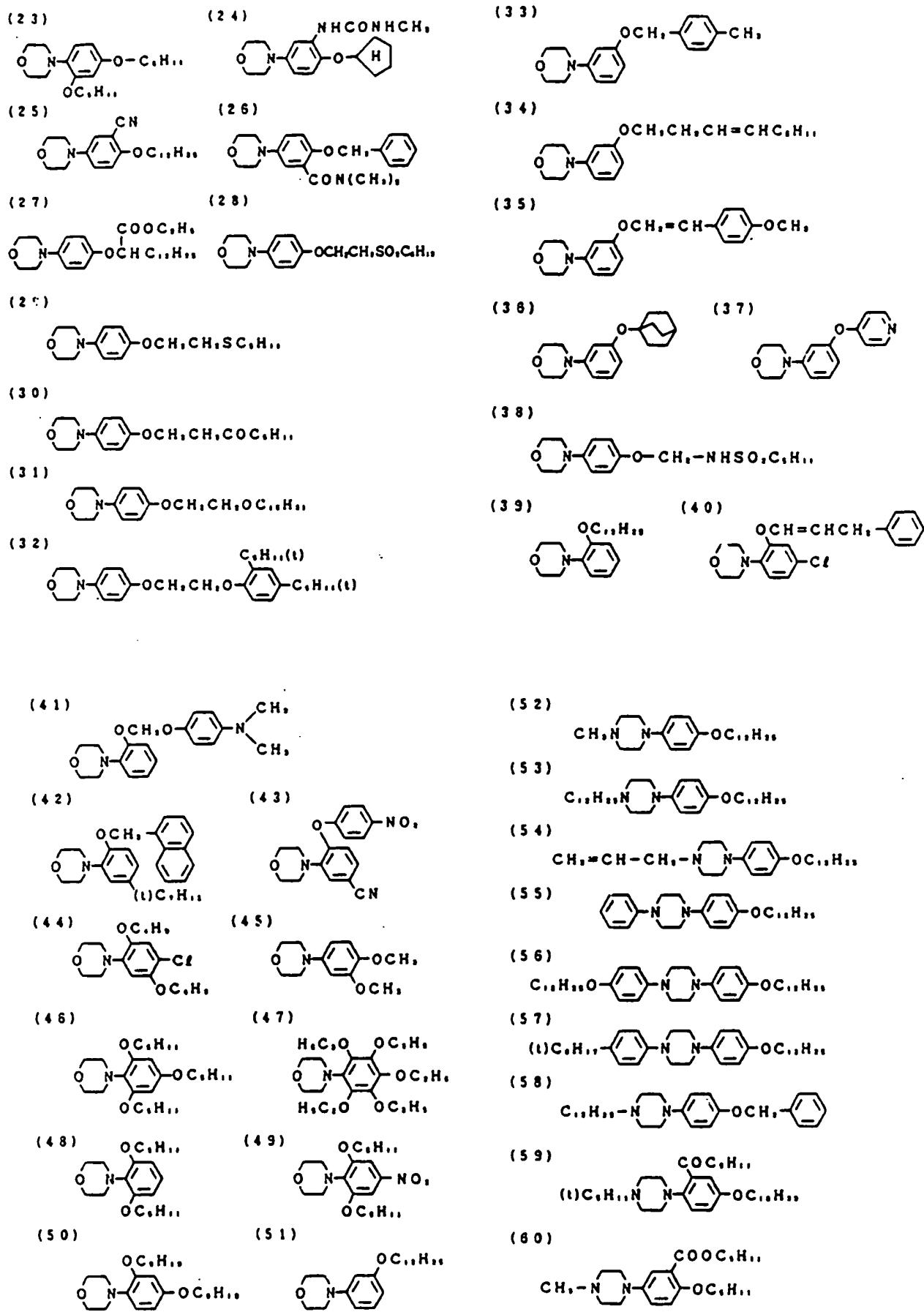
ことができるが、好ましくはパラ位である。

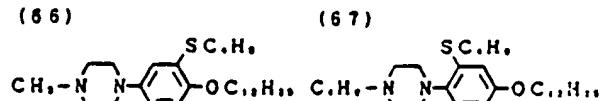
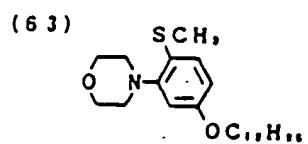
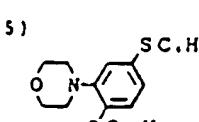
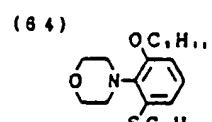
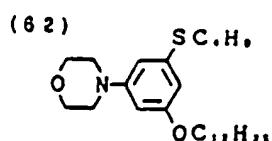
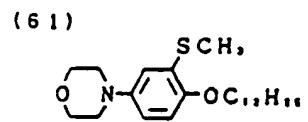
以下に一般式 [I] で表わされる本発明のマゼンタ色素遮光安定化剤の代表例を示すが、これらに限定されるものではない。

日本特許公報  
第63-95446

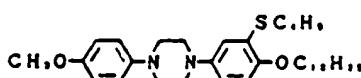
## &lt;開示化合物&gt;

(13) (15) (17) (19) (21) 

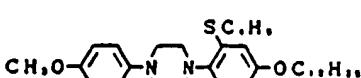




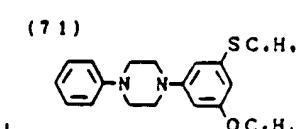
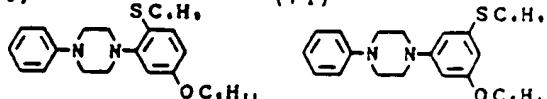
(68)



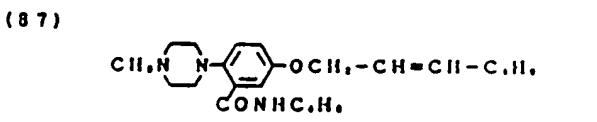
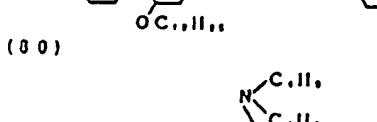
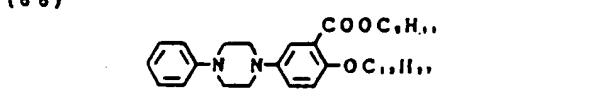
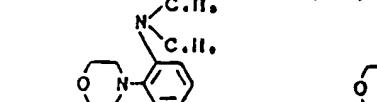
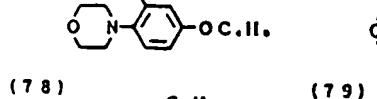
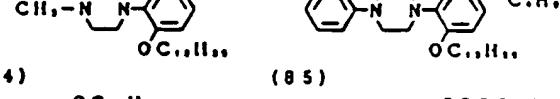
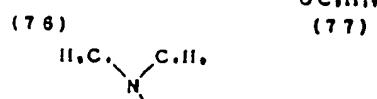
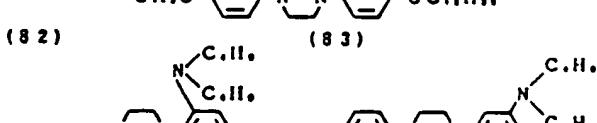
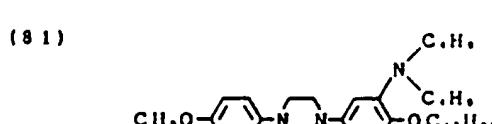
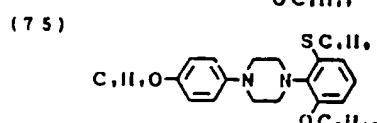
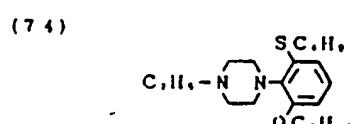
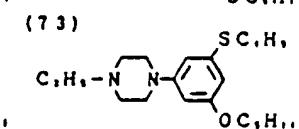
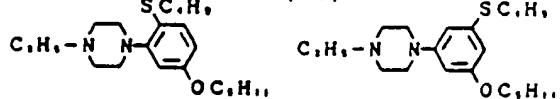
(69)



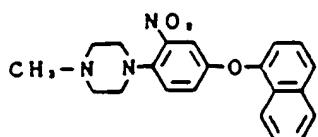
(70)



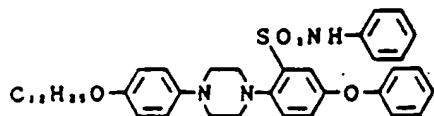
(72)



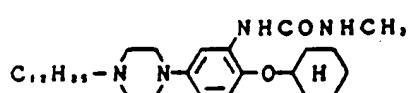
(89)



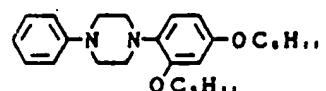
(90)



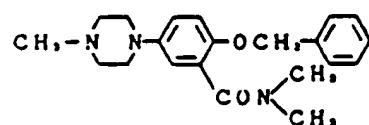
(91)



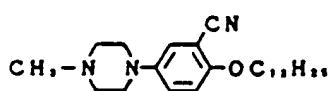
(92)



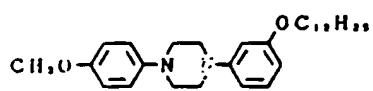
(93)



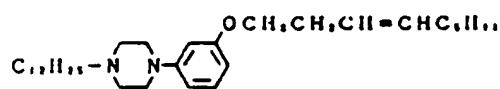
(94)



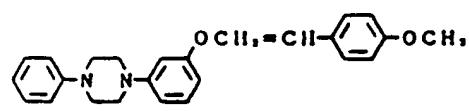
(103)



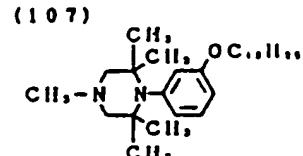
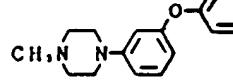
(104)



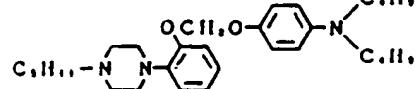
(105)



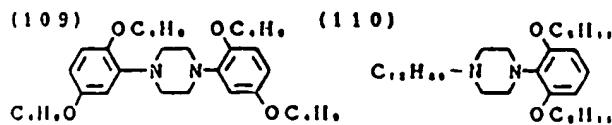
(106)



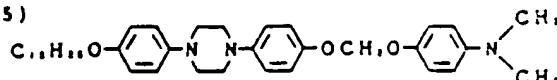
(108)



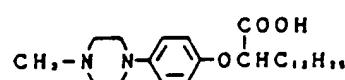
(109)



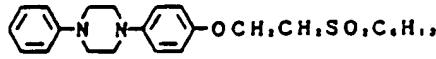
(95)



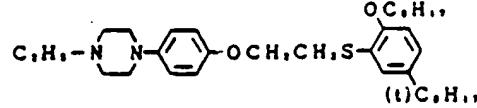
(96)



(97)



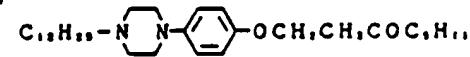
(98)



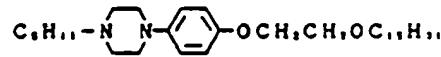
(99)



(100)



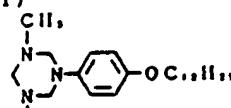
(101)



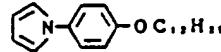
(102)



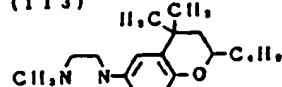
(111)



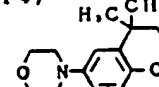
(112)



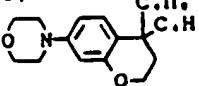
(113)



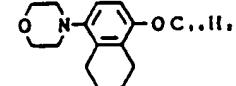
(114)



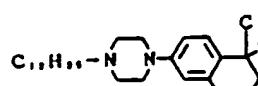
(115)



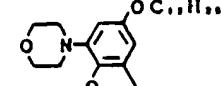
(116)



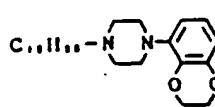
(117)



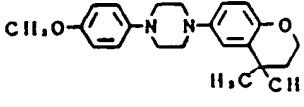
(118)



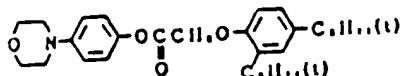
(119)



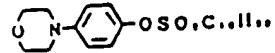
(120)



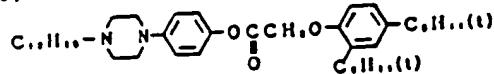
(121)



(122)



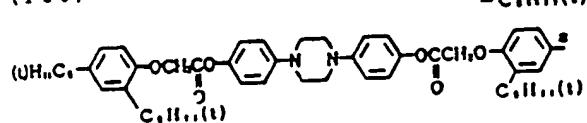
(123)



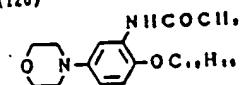
(124)



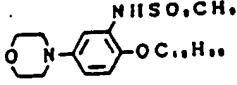
(125)



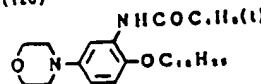
(126)



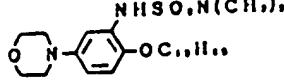
(127)



(128)



(129)



酢酸エチル200ccを加え、水洗を3回行なった。酢酸エチルを減圧除去したのち残渣をカラムクロマトグラフィーにかけ無色の結晶16.5gを得た。

融点54～55℃

この物質をFDマススペクトル及びNMRで同定したところ例示化合物(11)と同一のものであることが確認された。

本発明のマゼンタ色系画像安定化剤の使用量は、本発明のマゼンタカブラーに対して5～300モル%が好ましく、より好ましくは10～200モル%である。

本発明のマゼンタカブラーと本発明のマゼンタ色系画像安定化剤は同一箇所で用いられるのが好ましいが、該カブラーが存在する箇所に隣接する箇所に該安定化剤を用いてもよい。

本発明のマゼンタカブラー、本発明のマゼンタ色系画像安定化剤等の親水性化合物は、固体分散法、ラテックス分散法、水中油滴型乳化分散法等種々の方法を用いてハロゲン化銀写真感光材料へ添加することができる。例えば水中油滴型乳化分

以下に本発明の化合物の代表的な合成例を示す。

## 合成例1【例示化合物(1)の合成】

エタノール200ccに炭酸カリウム15.4gと1,4-ジプロムブタン21.6gを添加し、室温攪拌下、9-オクタデシルオキシアニリン30.5gを10分間で加えた。この反応液を20時間攪拌した後、滤過し、エタノールを減圧除去した。これに酢酸エチル200ccを加え水洗を3回行なった。酢酸エチルを減圧除去したのち残渣をカラムクロマトグラフィーにかけ無色の結晶17.5gを得た。

融点61～62℃

この物質をFDマススペクトル及びNMRで同定したところ例示化合物(1)と同一のものであることが確認された。

## 合成例2【例示化合物(11)の合成】

エタノール200ccに炭酸カリウム15.4gとビス(クロロエチル)エーテル14.3gを添加し、室温攪拌下、9-オクタデシルオキシアニリン27.7gを10分間で加えた。この反応液を20時間攪拌した後、滤過しエタノールを減圧除去した。これに

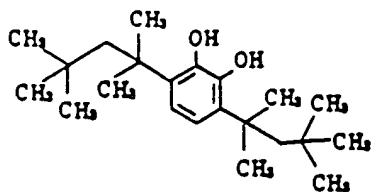
改法は、マゼンタカブラー等の親水性添加物を通常、沸点約150℃以上の高沸点有機溶媒に、必要に応じ低沸点、及び／または水溶性有機溶媒を併用して溶解し、セラチン水溶液などの親水性バインダー中に界面活性剤を用いて乳化分散した後、目的とする親水性コロイド中に添加すればよい。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料においては、本発明のマゼンタ色系画像安定化剤の他に更に特開昭61-188344号明細書の第106～120頁に記載されているマゼンタ色系画像安定化剤、即ち、同明細書の一式[X頁]で表わされるフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物を併用することもできる。

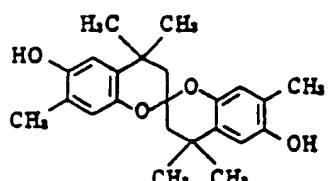
以下、本発明のマゼンタ色系画像安定化剤に併用して好ましいフェノール系化合物およびフェニルエーテル系化合物の具体例を示す。

以下添白

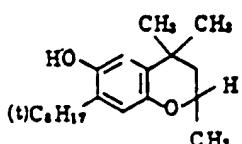
pH - 1



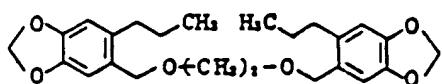
pH - 2



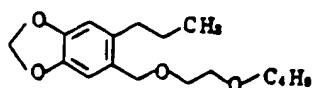
pH - 3



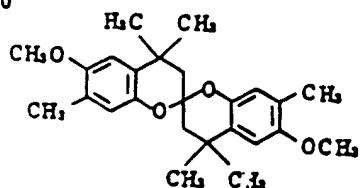
pH - 4



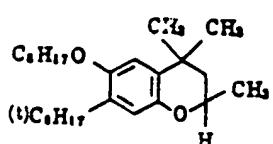
pH - 9



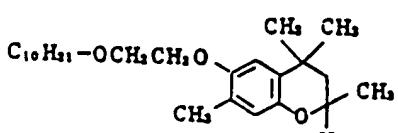
pH - 10



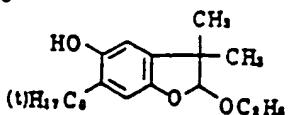
pH - 11



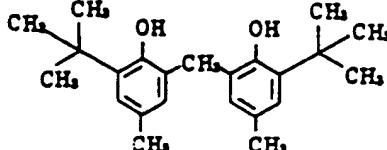
pH - 12



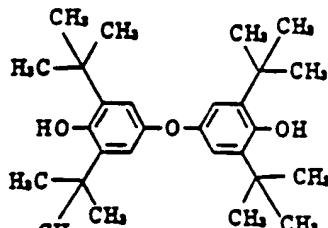
pH - 5



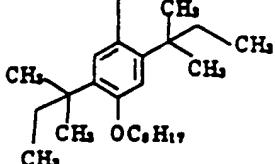
pH - 6



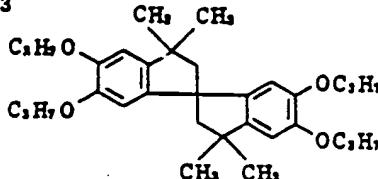
pH - 7



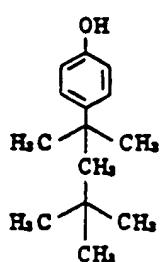
pH - 8



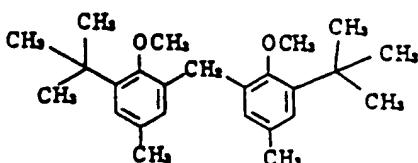
pH - 13



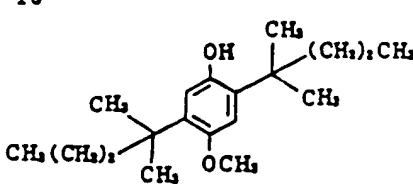
pH - 14



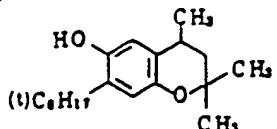
pH - 15



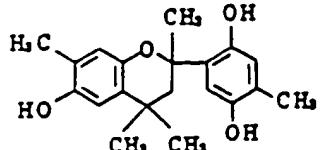
pH - 16



PH - 17



PH - 18



以下省略

このフェノール系化合物もしくはフェニルエーテル系化合物を併用する場合は、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤に対して 200モル%以下が好ましく、より好ましくは 140モル%以下の量で使用することである。

通常の前記フェノール系化合物及びフェニルエーテル系化合物を前記本発明のマゼンタ色素画像安定化剤と併用した場合は、併用による相乗効果が認められる場合もある。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、例えばカラーのネガ及びポラフィルム、ならびにカラー印画紙などに適用することができるが、とりわけ直接露賞用に供されるカラー印画紙に適用した場合に本発明の効果が有効に発揮される。

このカラー印画紙をはじめとする本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、單色用のものでも多色用のものでも良い。多色用ハロゲン化銀写真感光材料の場合には、減色法色再現を行うために、通常は写真用カブラーとして、マゼンタ、イエロー、及びシアンの各カブラーを含有するハロゲン化銀

乳剤図ならびに非感光性層が支持体上に適宜の位置及び層順で積層した構造を有しているが、該図数及び層順は顕点性能、使用目的によって適宜変更しても良い。

イエロー・カブラーとしては、ベンソイルアセトアニリド系及びビパロイルアセトアニリド系化合物などを用いることができる。その具体例は米国特許 2,875,057号、同 3,265,506号、同 3,408,194号、同 3,551,155号、同 3,582,322号、同 3,725,072号、同 3,891,445号、西独特許 1,547,868号、西独出願公開 2,219,917号、同 2,261,361号、同 2,414,006号、英國特許 1,425,020号、特公昭 51-10783号、特開昭 47-26133号、同 48-73147号、同 51-102636号、同 50-6341号、同 50-123342号、同 50-130442号、同 51-21827号、同 50-87650号、同 52-82424号、同 52-115219号などに記載されたものである。

シアンカブラーとしては、フェノール系化合物、ナフトール系化合物などを用いることができる。その具体例は、米国特許 2,369,929号、同 2,434

,272号、同 2,474,293号、同 2,521,908号、同 2,895,826号、同 3,034,892号、同 3,311,476号、同 3,458,315号、同 3,476,563号、同 3,583,971号、同 3,591,383号、同 3,767,411号、同 4,004,929号、西獨特許出願 (O L S) 2,414,830号、同 2,454,329号、特開昭 48-59838号、同 51-26034号、同 48-5055号、同 51-146828号、同 52-69624号、同 52-90932号などに記載のものである。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料に用いられるハロゲン化銀乳剤（以下本発明のハロゲン化銀乳剤という。）には、ハロゲン化銀として臭化銀、沃溴化銀、沃氯化銀、塩臭化銀、及び塩氯化銀等の通常のハロゲン化銀乳剤に使用される任意のものを用いることが出来る。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、硫黄増感法、セレン増感法、還元増感法、貴金属増感法などにより化学増感される。

本発明のハロゲン化銀乳剤は、写真業界において、増感色素として知られている色素を用いて、所望の被写体に光学的に増感できる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料には、色カアリ防止剤、硬膜剤、可塑剤、ポリマーラテックス、紫外線吸収剤、ホルマリンスカベンジャー、感光剤、現像促進剤、現像遮延剤、受光増白剤、マット剤、消泡、帶電防止剤、界面活性剤等を任意に用いることができる。

本発明のハロゲン化銀写真感光材料は、種々のカラー現像処理を行うことにより面像を形成することができる。

#### [発明の具体的効果]

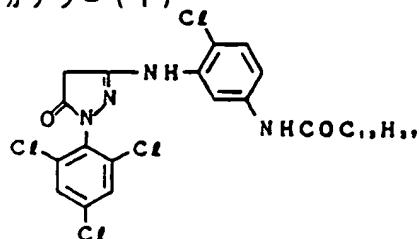
本発明のマゼンタカブラーとマゼンタ色素画像安定化剤を含有するハロゲン化銀写真感光材料によれば、従来、特に光、熱、湿度に対し堅牢度が小さいマゼンタ色素画像の堅牢性を向上させ、具体的には、光に対する、褪色、光、熱、湿度に対する未発色部のY-ステインの発生が良好に防止されるものである。

以 下 余 白

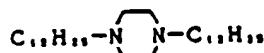
量 2.3mg/100cm<sup>2</sup> ) に、それぞれ代えた以外は同様にして試料 N o . 4 , 7 , 10 を得た。

上記試料 4 , 7 , 10 において、それぞれ前記マゼンタ色素画像安定化剤として比較化合物 - 1 をカブラーと等モル添加してそれぞれ試料 5 , 8 , 11 を得、さらに比較化合物 - 1 に代えて、本発明のマゼンタ色素画像安定化剤 11 をカブラーと等モル添加してそれぞれ試料 6 , 9 , 12 を得た。

#### 比較カブラー ( 1 )



比較化合物 ( 1 )



以 下 余 白

#### [発明の具体的実施例]

以下実施例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明の実施の態様がこれにより限定されるものではない。

#### 実施例 1

ポリエチレンで両面ラミネートされた紙支持体上に、セラチン ( 15.0mg/100cm<sup>2</sup> ) 、下記に示すマゼンタカブラー ( 1 ) ( 6.0mg/100cm<sup>2</sup> ) を 2.5-ク-tert-オクチルハイドロキノン ( 0.88g / 100cm<sup>2</sup> ) と共にラブチルフタレート ( 5.0mg/100cm<sup>2</sup> ) に溶解し乳化分散した後、塩酸化銀乳剤 ( 非晶形 80 モル % 、塗布量 3.8mg/100cm<sup>2</sup> ) と混合し塗布、乾燥して試料 1 を得た。

上記試料 1 にマゼンタ色素画像安定化剤として、比較化合物 - 1 をマゼンタカブラーと等モル添加した試料 2 を得た。

上記試料 1 に本発明のマゼンタ色素画像安定化剤 11 をカブラーと等モル添加して試料 3 を得た。

上記試料 1 のマゼンタカブラーを本発明のマゼンタカブラー例示 N o . 9 , 20 , 46 ( 塗布量

上記で得た試料を常法に従って光学機を通して露光後、次の工程で処理を行った。

[処理工程]	処理温度	処理時間
発色現像液	33℃	3分30秒
蛋白定着	33℃	1分30秒
水洗	33℃	3分
乾燥	50~80℃	2分

各処理液の成分は以下の通りである。

#### [発色現像液]

ベンジルアルコール	12ml
ジエチレングリコール	10ml
炭酸カリウム	25g
臭化ナトリウム	0.6g
亜水亞硫酸ナトリウム	2.0g
ヒドロキシルアミン硫酸塩	2.5g
N-エチル-N-β-メタンスルホニアミドエチル-3-メチル-4-	
アミノアニリン硫酸塩	4.5g
水を加えて1Lとし、NaOHによりpH10.2に調整。	

## 〔蛋白定着液〕

チオ尿酸アンモニウム	120 g
メタ亜硫酸ナトリウム	15 g
純水亜硫酸ナトリウム	3 g
EDTA第2鉄アンモニウム塩	65 g

水を加えて1Lとし、pHを6.7~6.8に調整。

上記で処理された試料1~11を濃度計(小西六写真工業株式会社製KD-7R型)を用いて濃度を以下の条件で測定した。

上記各処理液試料をキセノンフェードメーターに14日間照射し、色素画像の耐光性と未発色部のY-ステインを調べる一方、各試料を60°C、80%RHの高温、高湿の雰囲気下に14日間放置し、色素画像の耐湿性と未発色部のY-ステインを調べた、得られた結果を第1表に示す。

但し、色素画像の耐光性、耐湿性の各項目の評価は以下の通りである。

## 〔残存率〕

初期濃度1.0に対する耐光、耐湿試験後の色素残留パーセント。

## 〔YS〕

耐光、耐湿試験後のY-ステインの濃度から、耐光、耐湿試験前のY-ステインの濃度を差し引いた値。

第1表

試料番号	カブラー	色素画像 安定化剤	耐光性		耐湿性	
			残存率	YS	残存率	YS
1(比較)	比較カブラー (1)	-	35%	0.60	88%	0.53
2(比較)	比較カブラー (1)	比較化合物 -1	37	0.59	89	0.56
3(比較)	比較カブラー (1)	11	47	0.53	96	0.52
4(比較)	9	-	22	0.06	100	0.07
5(比較)	9	比較化合物 -1	60	0.11	102	0.08
6(本発明)	9	11	78	0.05	101	0.06
7(比較)	20	-	30	0.06	102	0.06
8(比較)	20	比較化合物 -1	69	0.08	100	0.07
9(本発明)	20	11	81	0.05	98	0.06
10(比較)	46	-	15	0.08	100	0.09
11(比較)	46	比較化合物 -1	53	0.11	97	0.10
12(本発明)	46	11	72	0.06	101	0.08

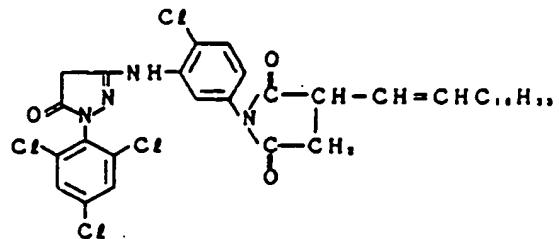
第1表から明らかなように、本発明のカブラーを使用して作製された試料4、7、10は従来の4当量型の3-アニリノ-5-ピラゾロン型カブラーを使用して作成された試料1に比べ、耐光、耐湿試験でY-ステインが極めて発生しにくいことがわかるが、光により容易に褪色してしまうことがわかる。試料5、8、11は、本発明のカブラーに比較化合物-1を併用して作製された試料であるが、これにより確かに光による色素画像の褪色は改良されるが耐光試験でのY-ステインを改良することはできない。

一方、本発明のカブラーと色素画像安定化剤を用いて作製された試料6、9、12では、光、熱、酸反応に対する耐性試験で色素画像の褪色が小さく、また未発色部のY-ステインもほとんど発生しないことがわかる。これは従来の1当量型の3-アニリノ-5-ピラゾロン型カブラーと比較または本発明の色素画像安定化剤とのいずれの組み合わせ(試料2、3)でも出来なかったことである。

## 実施例2

カブラーとマゼンタ色素画像安定化剤を第2表に示す組み合わせで、実施例1と全く同じように造布し、試料13~28を作製した。試料13~23を実施例1に記載された方法で処理した。又にこれらの試料を実施例1と同様に耐光性試験を施して第2表に示す結果を得た。

## 比較カブラー(2)



以下発白

第 2 表

試料番号	カブラー	色素画像 安定化剤	耐光性	
			残存率	YS
13(比較)	比較カブラー (2)	11	47	0.55
14(比較)	比較カブラー (2)	51	45	0.52
15(比較)	比較カブラー (2)	PH-8	60	0.55
16(比較)	比較カブラー (2)	PH-10	61	0.61
17(比較)	18	PH-8	54	0.13
18(比較)	18	PH-10	56	0.14
19(比較)	29	PH-8	62	0.18
20(比較)	29	PH-10	63	0.19
21(本発明)	18	1	73	0.06
22(本発明)	18	11	77	0.05
23(本発明)	29	11	76	0.05
24(本発明)	29	53	75	0.05
25(本発明)	29	59	72	0.07
26(本発明)	29	11	83	0.08
		PH-8		
27(本発明)	29	11	85	0.10
		PH-10		
28(本発明)	29	11	85	0.10
		PH-13		

(第2表において、試料26、27および28にはモル比で1:1とPH化合物を2:1の割合で用い、色素画像安定化剤の總量は他の試料に用いた色素画像安定化剤と同じモル数である。)

第2表から明らかのように、従来から用いられている、4当量型の3-アニリノ-5-ピラソロン型カブラーに本発明のマゼンタ色素画像安定化剤を併用した場合(試料13、14)及び本発明のカブラーに従来よく用いられているマゼンタ色素画像安定化剤を併用した場合(試料-17、18、19、20)では、耐光試験での褪色、示色部のY-ステインを改良することはできず、本発明のカブラーと本発明のマゼンタ色素画像安定化剤を併用することによりはじめて前記した改良項目をすべてを達成できることがわかる。

また、本発明のカブラーに本発明の色素画像安定化剤及び従来の色素画像安定化剤を併用した場合(試料-26、27、28)では、耐光試験でのY-ステインは若干増加するが残存率においては併用による相乗効果が明らかに認められる。

### 実施例 3

ポリエチレンで両面ラミネートした基支持体上に、下記の各層を支持体側から順次塗設し、多色用ハロゲン化銀写真感光材料を作成し、試料29を得た。

#### 第1層：青感性ハロゲン化銀乳剤層

イエロー・カブラーとしてα-ビバロイル- $\alpha$ -(2,4-クオキソ-1-ベンズルイミダゾリジン-3-イル)-2-クロロ-5-[ $\tau$ -(2,4-ジ-(-アミルフェノキシ)アチルアミド]アセトアニリドを6.8mg/100cm<sup>2</sup>、青感性塩臭化銀乳剤(臭化銀85モル%含有)を基に換算して3.2mg/100cm<sup>2</sup>、クープチルフタレートを3.5mg/100cm<sup>2</sup>、及びゼラチンを13.5mg/100cm<sup>2</sup>の塗り付量となるように塗設した。

#### 第2層：中間層

2,5-ジ- $\tau$ -オクチルハイドロキノンを0.5mg/100cm<sup>2</sup>、クープチルフタレートを0.5mg/100cm<sup>2</sup>及びゼラチンを9.0mg/100cm<sup>2</sup>となる様に塗設した。

#### 第3層：赤感性ハロゲン化銀乳剤層

前記マゼンタカブラー(例示No.25を3.5mg/100cm<sup>2</sup>、赤感性塩臭化銀乳剤(臭化銀80モル%含有)を基に換算して2.5mg/100cm<sup>2</sup>、クープチルフタレートを3.0mg/100cm<sup>2</sup>、及びゼラチンを12.0mg/100cm<sup>2</sup>となる様に塗設した。

#### 第4層：中間層

紫外線吸収剤の2-(2-ヒドロキシ-3-sec-アチル-5- $\tau$ -アチルフェニル)ベンゾトリアゾールを2.5mg/100cm<sup>2</sup>、クープチルフタレートを3.0mg/100cm<sup>2</sup>、2,5-ジ- $\tau$ -オクチルハイドロキノンを0.5mg/100cm<sup>2</sup>及びゼラチン12.0mg/100cm<sup>2</sup>となる様に塗設した。

#### 第5層：赤感性ハロゲン化銀乳剤層

シアンカブラーとして2-[ $\alpha$ -(2,4-ジ-(-ベンチルフェノキシ)アタンアミド]-4,6-ジクロロ-5-エチルフェノールを4.2mg/100cm<sup>2</sup>、赤感性塩臭化銀乳剤(臭化銀80モル%含有)を基に換算して3.0mg/100cm<sup>2</sup>、トリクリルフォスフェートを3.5mg/100cm<sup>2</sup>及びゼラチ

ンを  $11.529 / 100\text{cm}^2$  となる様に塗設した。

第6図：中間層

第4図と同じ。

第7図：保護層

セラチンを  $8.089 / 100\text{cm}^2$  となる様に塗設した。上記試料29において、第3図に本発明のマゼンタ色素画像安定化剤を第3表に示すような組合で添加し、翌回試料30～38を作成し、実験例1と同様に露光し、処理した後、耐光試験（キセノンフェードメータに20日回転した）を行った。結果を併せて第3表に示した。

第3表

試料番号	色素画像 安定化剤	添 加 量 モル% / カブラー	マゼンタ色素 画像耐光残存率
29(比較)	-	-	21%
30(本発明)	1	50	49
31(本発明)	1	100	65
32(本発明)	1	150	80
33(本発明)	11	50	56
34(本発明)	11	100	70
35(本発明)	11	150	85
36(本発明)	53	50	52
37(本発明)	53	100	67
38(本発明)	53	150	83

手続初回正書 (自記)

昭和63年1月08日

特許庁長官 小川 邦夫署

#### 1. 事件の表示

昭和61年特許願 第241743号

#### 2. 発明の名称

色素画像の光堅牢性が改良されたハロゲン化物写真感光材料

#### 3. 紛正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

名称 (127) コニカ株式会社

代表取締役 井手 四生

(昭和62年12月11日付にて  
一括名称変更届提出済)

#### 4. 代理人 〒102

住所 東京都千代田区九段北1丁目1番1号

九段一丁目坂ビル電話263-9524

氏名 (7614) 弁理士 市之瀬 宮夫

#### 5. 紛正の対象

明細書の「3. 発明の詳細な説明」の範

方式  
審査

○  
03.1.9

この結果から、本発明の色素画像安定化剤は、本発明のマゼンタカブラーの色素画像安定化に有効であり、その結果は盛加量を増す程大きくなる。さらに、本発明の試料ではマゼンタ色素の褪色が極めて小さく、全体のカラー写真感光材料としてのイエロー、シアンのカブラーとでカラーバランスが良く、色再現性の極めて良好なものであることがわかる。

また、試料31における本発明の色素画像安定化剤を、12、13、15、23、25、27、56、68、94、98、111、113、121、

126、127にそれぞれ置きかえて同様に試験した結果、いずれの試料もマゼンタ色素の褪色が極めて小さく全体のカラー写真感光材料としてのカラーバランスが良く、色再現性が良好であり、本発明の色素画像安定化剤が有効に作用していることがわかった。

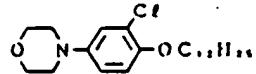
特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人 弁理士 市之瀬 宮夫

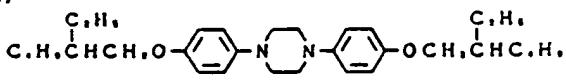
#### 6. 紛正の内容

(1) 明細書第55頁、図2に示す化合物 (129)  
の後に下記化合物を追加する。

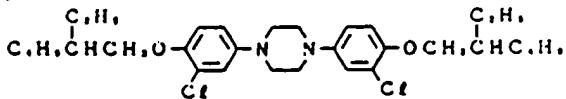
(130)



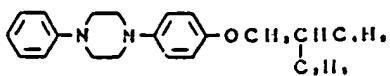
(131)



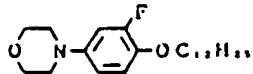
(132)



(133)



(134)



(2) 明細書第57頁、第4行の「鉛点54～  
55℃」を鉛点「64.5～65℃」と補正する。  
以上